Beitrag zur Kenntnis des Pikrylchlorids.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität Rostock

vorgelegt

von

Max Koppe

aus

Berlin.

ROSTOCK

Druck von F. Ahrens jr.

Hopfenmarkt 29.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553607_0106

Seiner guten Mutter

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Referent: Professor Dr. Jacobsen.

Einleitung.

Das grosse Gebiet der organischen Chemie pflegt man in zwei Hauptklassen einzuteilen, in die aliphatische und in die aromatische Reihe, oder in Methan- und in Benzolderivate. Wenngleich nun zwischen diesen sich viele Aehnlichkeiten vorfinden und gewisse Uebereinstimmungen sich nicht leugnen lassen, so sind doch auf der anderen Seite wiederum manche Abweichungen vorhanden, welche die genannten Gruppen scharf von einander trennen.

Die Substitutionsprodukte des Benzols verhalten sich ganz verschieden von denen der Paraffine, und insbesondere sind es die Haloidderivate, bei welchen diese Unterschiede hervortreten. Durch Einwirkung von Chlor auf Benzol entsteht Monochlorbenzol, $C_6 H_5 Cl$, das man früher als das Chlorid eines einwertigen Alkoholradikals ansah und Phenylchlorid nannte. Es zeigt aber durchaus nicht das Verhalten eines Alkylchlorides, indem es das Chlor sehr fest gebunden enthält und beim Erhitzen mit Kalihydrat, Silbersalzen, Natriumsulfit, Ammoniak u. s. w. nicht ange-

griffen wird, während die Haloidderivate der Fettreihe ihr Chloratom bekanntlich mit grösster Leichtigkeit austauschen. So bildet z. B. Aethylchlorid mit Ammoniak Aethylamin und Salzsäure:

$$C_2 H_5 Cl + NH_3 = C_2 H_5 NH_2 + HCl,$$

mit Kalihydrat Aethylalkohol und Chlorkalium:

$$C_2 H_5 Cl + KOH = C_2 H_5 OH + KCl.$$

Diejenigen Verbindungen, welche durch Eintritt des Halogens in die Seitenkette der homologen Benzole entstanden sind, verhalten sich natürlich wie die Alkylchloride. So giebt Benzylchlorid mit Ammoniak leicht Benzylamin:

$$C_6 H_5 . CH_2 Cl + NH_3 = C_6 H_5 . CH_2 NH_2 + HCl.$$

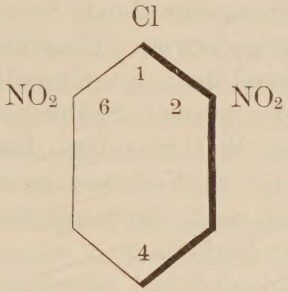
Man kann somit als eigentliche Haloidderivate der aromatischen Reihe nur diejenigen Verbindungen auffassen, bei denen die Substitution im Benzolkern stattgefunden hat, und diese charakterisieren sich eben durch den ungewöhnlich grossen Widerstand, den sie der Elimination des Halogenatoms entgegensetzen.

Unter gewissen Umständen gelingt es indessen, diesen Widerstand abzuschwächen oder ganz aufzuheben, und dies geschieht durch das Einschieben von Nitrogruppen in den Benzolkern. In den nitrierten Chlorbenzolen hat das Chlor völlig seinen passiven Charakter verloren, und je öfter die Nitrogruppe vorhanden ist, desto leichter tauscht sich das Chlor aus. [1])

Dies zeigt ein Vergleich der einfach-, zweifach- und dreifach nitrierten Chlorbenzole: Ortho- und Parachlornitrobenzol geben durch Erhitzen mit Natronlauge auf 120° die entsprechenden Nitrophenole; die Dinitrochlorbenzole (α = 1, 2, 4; Cl in 1-, β = 1, 2, 6; Cl in 1) reagieren schon beim Kochen mit Karbo-

[1]) Jahresber. 1870, 520.

naten, und das einige bis jetzt bekannte Trinitrochlorbenzol, welches sich vom symm. Trinitrophenol (1, 2, 4, 6; OH in 1) herleitet und demzufolge die Formel hat:



setzt sich sogar bei gewöhnlicher Temperatur mit den verschiedensten Reagentien um. Es ist deshalb Ausgangsmaterial für zahlreiche chemische Verbindungen geworden, und da es die Basis der vorliegenden Arbeit bildet, so möge eine kurze Notiz über die Methode seiner Darstellung und seine Derivate hier Platz finden.

Das Trinitrochlorbenzol, Chlortrinitrobenzol oder Pikrylchlorid wurde zuerst von Pisani[2]) durch Erhitzen gleicher Aequivalente Pikrinsäure und Phosphorpentachlorid erhalten. Dasselbe bildet sich nach der Gleichung:

$$C_6 H_2 (NO_2)_3 OH + PCl_5 = C_6 H_2 (NO_2)_3 Cl + POCl_3 + HCl.$$

Indes konnte er das Product, welches er „chlorure de picryle“ nannte, nicht von anhaftendem Phosphoroxychlorid befreien, weshalb seine Angaben über diesen Körper manches Unrichtige enthalten.

---

[2]) Compt. rend. 39, 852; Ann. 92, 326.

Im Jahre 1870 veröffentlichte C. Clemm [3]) eine interessante Untersuchung über das Pikrylchlorid, in welcher er dasselbe nicht allein vorteilhaft und rein darstellen lehrte, sondern auch die grosse Reaktionsfähigkeit des Chloratoms durch verschiedene Umsetzungen zur Genüge erwies. Ungefähr gleichzeitig ist derselbe Gegenstand dann von Engelhardt und Latschinoff [4]) studirt worden. Später hat sich — wie aus einer Bemerkung Willgerodts [5]) hervorgeht — noch P. T. Austen [6]) mit der Verbesserung der Darstellungsweise beschäftigt; doch stand mir die dort angeführte Quelle nicht zur Verfügung.

Das Pikrylchlorid bildet im reinen Zustande bernsteingelbe monokline Tafeln [7]) oder Nadeln, die anfangs glasglänzend sind, beim Liegen an der Luft aber matt werden und Fettglanz annehmen. Sie schmelzen bei 83°, besitzen keine nachweisbare Spaltbarkeit [7]), loesen sich leicht in heissem Chloroform, Benzol und Alkohol, in welch' letzterem sie vor dem Lösen schmelzen; weniger leicht in heissem Aether und Schwefelkohlenstoff, ziemlich schwierig in heissem Ligroin. Kocht man das Pikrylchlorid mit Wasser, so wird dieses gelb und trübt sich beim Erkalten. Pisani [8]) und mit ihm Engelhardt uud Latschinoff [9]) geben an, dass

---

[3]) Journ. pr. Ch. (2) 1, 145 ff; Ber. III, 126; Zeitschr. Chem. 1870, 444; Bull. soc. chim. (2) 14, 268; Chem. Centr. 1870, 442.

[4]) Ber. III, 98; Zeitschr. Chem. 1870, 225; Bull. soc. chim. (2) 14. 272; Chem. Centr. 1870, 521.

[5]) Ber. XII, 1277 a.

[6]) Amer. Journ. of science and arts, vol. XIII, April 1877, 1.

[7]) C. Bodewig, Zeitschr. Krist. 3, 389; Jahresber. 1870, 394.

[8]) l. c.

[9]) Ber. III, 98 und 424.

das Chlorid dabei zersetzt werde, während Clemm[10]) dem widerspricht. Beim raschen Erhitzen für sich auf dem Platinblech verbrennt es lebhaft, aber ohne Detonation, mit grüngesäumter, stark russender Flamme.

Der Pikrylgruppe $C_6 H_2 (NO_2)_3$ kommt, wie man weiss, die Eigenschaft zu, mit Kohlenwasserstoffen Doppelverbindungen zu bilden; dies zeigt sich sowohl bei der Pikrinsäure als auch beim Pikramid und beim Pikrylchlorid. Die des letzteren lassen sich leicht erhalten:[11]) man braucht nur konzentrierte alkoholische Lösungen der beiden Körper zusammenzubringen und, wenn nötig, einen Teil des Alkohols abzudampfen; die Verbindungen kristallisieren dann beim Erkalten in schönen, lebhaft gefärbten langen Nadeln. Sie lassen sich ohne Zersetzung mit wenig Alkohol auswaschen und aus demselben Mittel umkristallisieren; soweit untersucht, enthalten dieselben gleiche Moleküle Kohlenwasserstoff und Pikrychlorid:

Naphtalin-Pikrylchlorid, $C_{10} H_8 . C_6 H_2 (NO_2)_3 Cl$; lange, platte, kanariengelbe Nadeln, Schmp. 95—96°.

Phenanthren-Pikrychlorid, $C_{14} H_{10} . C_6 H_2 (NO_2)_3 Cl$; citronengelbe Nadeln, Schmp. 88°.

Stilben-Pikrylchlorid, $C_{14} H_{12} . C_6 H_2 (NO_2)_3 Cl$; dunkelgelbe Nadeln, Schmp. 70—71°.

Fluoren-Pikrylchlorid, $C_{13} H_{10} . C_6 H_2 (NO_2)_3 Cl$; orangegelbe Nadeln, Schmp. 69—70°.

Benzol-Pikrylchlorid[12]), $C_6 H_6 . C_6 H_2 (NO_2)_3 Cl$; grosse, breite, blassgelbe, durchsichtige Säulen, die an der Luft schnell ihr Kristallbenzol verlieren.

---

[10]) l. c. pag. 154.

[11]) C. Liebermann und F. Palm, Ber. VIII, 377.

[12]) K. H. Mertens, Ber. XI, 844.

Mehr Interesse als diese Additionsprodukte bieten aber die Substitutionsprodukte des Pikrychlorids. Durch längeres Kochen mit Natronlauge oder mit Soda[13]) wird dasselbe unter Rückbildung von Pikrinsäure zerlegt; mit Aetzkali und Alkoholen[14]) oder Natriumalkoholat[15]) entstehen die Aether der Pikrinsäure, z. B.: $C_6 H_2 (NO_2)_3 Cl + K O H + H O. C_2 H_5 = K Cl + H_2 O + C_6 H_2 (NO_2)_3. O C_2 H_5$.

Zu dem Ende löst man das Alkali und das Pikrylchlorid in dem betreffenden Alkohol und lässt die kalte alkoholische Kalilösung langsam in die kaltgehaltene Chloridlösung eintropfen. Von diesen Aethern sind bis jetzt bekannt:

Pikrinsäureäthyläther, $C_6 H_2 (NO_2)_3. O C_2 H_5$; schöne lange durchsichtige, fast ungefärbte Nadeln, Schmp. 78°.

Pikrinsäurephenyläther, $C_6 H_2 (NO_2)_3. O C_6 H_5$

Pikrinsäureorthonitrophenyläther[16]), $(NO_2)_3 H_2 C_6. O. C_6 H_4 NO_2$; kleine fast farblose Nadeln, 172—173° Schmp.

Pikrinsäureparanitrophenyläther[16]), dünne wasserhelle Blättchen, Schmp. 153°.

Noch viel leichter tauscht sich das Chloratom des Trinitrochlorbenzols gegen die Amidogruppe aus:

Ammoniak[17]) wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur direkt ein unter Bildung von

Trinitranilin oder Pikramid, Schmp. 188°: $C_6 H_2 (NO_2)_3 Cl + NH_3 = C_6 H_2 (NO_2)_3 NH_2 + HCl$.

---

[13]) Clemm, l. c. pag. 154.

[14]) Willgerodt, Ber. XII, 1277 b.

[15]) P. T. Austen, Ber. VIII, 666 a.

[16]) C. Willgerodt u. E. Hüetlin, Ber. XVII, 1764 b.

[17]) Pisani l. c.; Clemm l. c. pag. 156.

Genau ebenso verhalten sich die Amine gegen Pikrylchlorid:

Methylamin[18]) giebt

Trinitromonomethylanilin oder Methylpikramid, $C_6 H_2 (NO_2)_3 NH. CH_3$; Nadeln, Schmp. 110—111°.

Dimethylamin giebt[18]) giebt

Trinitrodimethylanilin oder Dimethylpikramid, $C_6 H_2 (NO_2)_3 N. (CH_3)_2$; Schmp. 138°.

Aethylamin giebt

Trinitromonoäthylanilin oder Aethylpikramid $C_6 H_2 (NO_2)_3 NH. C_2 H_5$; Schmp. 84°.

Diäthylamin giebt

Trinitrodiäthylanilin oder Diäthylpikramid, $C_6 H_2 (NO_2)_3 N. (C_2 H_5)_2$, Schmp. 163—164°.

Propylamin[19]) giebt

Trinitrophenylpropylamin, $C_6 H_2 (NO_2)_3 NH. C_3 H_7$; braune Nadeln, Schmp. 59°. Daraus entsteht beim Nitrieren:

Trinitrophenylpropylnitramin, blassbraune Blättchen, $C_6 H_2 (NO_2)_3 N. NO_2. C_3 H_7$; Schmp. 97°.

Allylamin giebt

Trinitrophenylallylamin, $C_6 H_2 (NO_2)_3 NH. C_3 H_5$; Schmp. 80°.

Isobutylamin giebt

Trinitrophenylisobutylamin; Schmp. 95°; $C_6 H_2 (NO_2)_3. NH. C_4 H_9$; daraus entsteht beim Nitrieren:

Trinitrophenylisobutylnitramin, $C_6 H_2 (NO_2)_3 N. NO_2. C_4 H_9$; feine lange Nadeln, Schmp. 110°.

Anilin[20]) bildet

---

[18]) P. van Romburgh, Rec. trav. chim. II, 105 ff; Ber. XVII, R. 2674 b.

[19]) Ders., Rec. trav. chim. IV, 189—194; Ber. XVIII, R. 539.

[20]) Clemm, pag. 158.

Trinitrodiphenylamin, $C_6 H_2 (NO_2)_3 NH. C_6 H_5$; rote Kristalle, Schmp. 175°.

m-Nitranilin[21]) bildet

p-Pikryl-m-Nitranilin, $C_6 H_2 (NO_2)_3 N H. C_6 H_4 NO_2$; gelbe Blättchen, Schmp. 205°.

p-Nitranilin[21]) bildet

p-Pikryl-p-Nitranilin, gelbe Blättchen, Schmp. 216°.

Toluidin[22]) (?) bildet kirschrote Kristalle, Aethylanilin[23]) ein rotes Harz.

Rosanilin[24]) geht über in

Phenyltrinitrorosanilin, $C_{20} H_{18}. C_6 H_2 (NO_2)_3. N_3. H Cl$.

Aethylhydrazin[25]) giebt schon in der Kälte

Aethylpikrazid, $C_2 H_5. N_2 H_2. C_6 H_2 (NO_2)_3$; kleine gelbe sechsseitige Blättchen, Schmp. 200°.

Phenylhydrazin[26]) bildet rote glänzende Blättchen von

Trinitrohydrazobenzol, $C_6 H_5 NH—NH. C_6 H_2 (NO_2)_3$; Schmp. 181°.

Die grosse Beweglichkeit des Chloratoms zeigt sich auch anderen Reagentien gegenüber.

Kocht man Pikrylchlorid in alkoholischer Loesung mit Jodkalium[27]), so entsteht Trinitrojodbenzol.

Kaliumsulfid[28]) setzt sich mit Pikrylchlorid je nach

---

[21]) Austen, Ber. VII, 1248 b.

[22]) Engelhardt u. Latschinoff, Jahresber. 1870, 513.

[23]) Clemm, pag. 160.

[24]) Nölting, Bull. soc. chim. 37, 390 ff.; Jahresber. 1882, 558.

[25]) E. Fischer, Ann. 199, 229.

[26]) Ders., Ann. 190, 132; Ber. IX, 890 a.

[27]) Hepp, Ann. Chem. Pharm. 215. 361; Jahresb. 1882, 444.

[28]) Willgerodt. Ber. naturf. Ges. Freiburg i. B. VIII. 302—9; Ber. XVII, R. 354.

den Bedingungen des Versuches um in Chlorkalium und Pikrylsulfid, $[C_6 H_2 (NO_2)_3]_2 S$, das goldgelbe Blättchen vom Schmp. 266° bildet, oder in thiopikrinsaures Kalium, das rotbraun ist, bei 140° explodiert und der Formel $C_6 H_2 (NO_2)_3$. SK entspricht.

Natriumbisulfit[29]) bewirkt das Entstehen von pikrylsulfonsaurem Natron, das mit 2 Mol. $H_2 O$ in grossen, farblosen, durchsichtigen, rhombischen Formen kristallisirt.

Rhodankalium[30]) reagiert unter Bildung eines schwefelhaltigen Körpers von unbekannter Konstitution, der bei 147—148° schmelzende hellgelbe Prismen darstellt. Nur Silbernitrit[31]) ist ohne Einfluss auf Pikrylchlorid: es gelingt nicht, das Chlor durch die Nitrogruppe zu ersetzen und so ein vierfach-nitriertes Benzol zu gewinnen.

Soweit reicht unsere Kenntnis über das Pikrylchlorid, und im Anschluss hieran will ich einige von mir beobachtete Einwirkungen desselben auf aromatische Amine und andere Körper mitteilen.

---

[29]) Ders., Journ. pract. Chem. 32, 117—120; Ber. XVIII, R. 558.

[30]) Clemm, pag. 162.

[31]) Jahresber. 1882, 455; 1872, 287; Ber. V, 205 a [Meyer u. Stüber].

Experimenteller Teil.

Das zu den unten angeführten Versuchen erforderliche Pikrylchlorid wurde mit geringer Modifizierung der von Clemm[1]) gegebenen Vorschrift in folgender Weise hergestellt:

In einen Kolben von 1 l. Inhalt bringt man 150 g. trockene Pikrinsäure und die doppelte Gewichtsmenge Phosphorpentachlorid, mischt die beiden Substanzen einigermassen durch Schütteln und setzt auf den Hals des Gefässes einen dichtschliessenden Kork, welcher ein möglichst breites und langes Luftkühlrohr trägt. Der so hergerichtete Apparat wird in einen gutfunktionierenden Abzug gebracht und hierauf der Boden des Kolbens gelinde angewärmt. Das Gemenge fängt an einer Stelle an zu schmelzen, und nun entfernt man die Flamme schnell. Das Schmelzen schreitet von selbst durch die ganze Masse fort; letztere nimmt eine dunkelbraune Farbe an, und mit einem Male beginnt eine äusserst lebhafte Reaktion: die Flüssigkeit gerät in heftiges Sieden und steigt in dem Kolben empor, während gleichzeitig aus dem Kühlrohr Ströme von Phosphoroxychlorid, Phosphorpentachlorid, Salzsäure und Chlor entweichen. Ist die erste Einwirkung vorüber, so stellt man die Flamme wieder unter und destilliert einen Teil des entstandenen Phosphoroxychlorids ab, das übrigens hierbei immer etwas braungefärbt übergeht; sodann giesst man den dickflüssigen,

[1]) l. c. pag. 152.

syrupähnlichen Kolbeninhalt in kaltes Wasser. Das Pikrylchlorid scheidet sich als feste, gelbe, bröckliche Masse ab, und das Wasser nimmt von unzersetzt gebliebener Pikrinsäure eine gelbe Farbe an. Man bringt das Produkt auf ein Filter, saugt ab und wäscht mit kaltem Wasser, bis dieses ungefärbt abläuft, schliesslich mit Aether, wodurch eine dunkelbraune, harzige Verunreinigung entfernt wird. Das nunmehr hellgelbe Pikrylchlorid wird aus siedendem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle unkristallisiert und bildet dann bernsteingelbe Tafeln vom Schmp. 83°.

Es wurden nach diesem Verfahren 50 g. des Chlorides erhalten, also $33^1/_3$ pCt. der angewandten Gewichtsmenge Pikrinsäure. Es fragt sich: Wo ist die übrige Säure geblieben? Dafür bieten sich einige Erklärungen. Bei der ersten heftigen Reaktion wird etwas Trinitrophenol mit fortgerissen, ferner bleibt ein Teil unangegriffen und geht in das Waschwasser über. Der Rest aber wird allem Anschein nach in einen Phosphorsäuretrinitrophenolester umgewandelt, da doch durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Phenole [2]) Phenolester der Phosphorsäure entstehen. Ein in dieser Richtung angestellter Versuch: Destillation von Pikrinsäure mit Phosphoroxychlorid ergab kein Resultat; es bildete sich ein zähes Harz, das nicht kristallisiert erhalten werden konnte. Der Ester wird also, wie die meisten seines Gleichen, beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck zersetzt, und die Ver-

[2]) Engelhardt u. Latschinoff, Journ. f. Chem. 1869, 44; Jahresber. 1869, 468; Ber. III, 98.
Jacobsen, Ber. VIII, 1879.
Heim, Ber. XVI, 1763.
Rapp, Ann. Chem. Pharm. 224, 156; Ber. XVII, R. 482.
Kreysler, Ber. XVIII, 1700.

unreinigung, welche, wie oben angegeben, durch Aether aus dem rohen Pikrychlorid entfernt wird, ist ein Zersetzungsprodukt dieses Esters.

A. Pikrychlorid und aromatische Monamine.

Anilin.

Durch Kochen von Anilin und Pikrylchlorid in alkoholischer Lösung erhielt Clemm[3]) das bei 175° schmelzende dreifachnitrierte Diphenylamin oder Trinitrodiphenylamin. Die Reaktion verläuft demnach, ähnlich wie bei der Bildung des Trinitranilins[4]) aus Pikrylchlorid und Ammoniak, im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_2(NO_2)_3Cl + 2\,NH(C_6H_5)H = NH(C_6H_5)C_6H_2(NO_2)_3 + C_6H_5NH_2, HCl.$$

Man könnte den Körper daher, dem Pikramid entsprechend, als Phenylpikramid oder als Pikranilid bezeichnen. Er kristallisiert in prächtigen grossen, funkelnden, im reflektierten Lichte scharlachroten, im durchfallenden Lichte gelben Prismen, die in kaltem Alkohol schwer löslich sind.

Die Substanz lässt sich sehr leicht nitrieren. Trägt man sie in erwärmte rauchende Salpetersäure ein (spez. Gew. 1.52), so findet keine merkliche Reaktion statt. Kocht man die braune Lösung kurze Zeit und giesst

[3]) l. c. pag. 158.

[4]) Einleit. pag. 10.

dieselbe dann in kaltes Wasser, so scheidet sich eine reingelbe Fällung ab, die man mit heissem Wasser auswäscht. Sie geht dadurch zu einer harten Masse zusammen, welche in Alkohol, Benzol und Chloroform schwer, in Aether, Aceton und heissem Eisessig etwas leichter löslich, in Ligroin und Schwefelkohlenstoff dagegen ganz unlöslich ist. Von Nitrobenzol, zumal in der Wärme, wird dieselbe leicht aufgenommen und kristallisiert auf Zusatz von viel Alkohol — wodurch die Lösung sich tiefrot färbt — in nachenförmigen Rhomben heraus, die mit kaltem Alkohol gewaschen reingelb sind, etwas Reflex zeigen und bei 188 ° zu einer hellbraunen Flüssigkeit schmelzen. In Alkalien lösen sie sich mit roter Farbe. Auf dem Platinblech erhitzt entwickeln sie rotbraune Dämpfe, die sich entzünden und mit hellleuchtender, russender Flamme verbrennen.

Elementaranalyse. [5])

0. 1702 g. der bei 100 ° getrockneten Substanz ergaben 0. 2292 g. Kohlensäure entspr. 0.062509 g. Kohlenstoff und 0.0292 g. Wasser entspr. 0.00324 g. Wasserstoff:

Berechnet für C_{12} H_6 N_6 O_{10}:			Gefunden:	
C	144	36.55	36.14	pCt.
H	6	1.52	1.91	„
N	84	21.32	—	—
O	160	40.61	—	—
	394	100.00		

[5]) Alle angegebenen Verbrennungen sind mit Kupferoxyd ausgeführt.

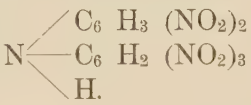
Es ist also ein

Pentanitrodiphenylamin

oder, da die Nitrogruppen aller Wahrscheinlichkeit nach in den Benzolkern gegangen sind, ein

Dinitrophenylpikramid

entstanden von der Formel:



Toluidin.

In der Einleitung [6]) ist bereits angegeben, dass Engelhardt u. Latschinoff durch Einwirkung von Pikrylchlorid auf Toluidin ein Amid erhalten haben, das aus kochendem Alkohol in kirschroten Nadeln kristallisierte und in kaltem Alkohol schwer löslich sein sollte. Da weder mitgeteilt wird, welches der drei isomeren Toluidine angewandt wurde, noch irgend welche genaueren Mitteilungen vorliegen, so habe ich das Verhalten des Chlortrinitrobenzols gegen Ortho- und Paratoluidin studiert.

Orthotoluidin.

Kocht man Alkohol, Pikrylchlorid und o-Toluidin auf dem Wasserbade am Rückflusskühler, so tritt sofort Dunkelrotfärbung der Flüssigkeit ein. Man destilliert den grössten Teil des Alkohols ab, fügt verdünnte Salzsäure hinzu und wäscht den nunmehr sich abscheidenden orangeroten Kuchen mit heissem Wasser, bis alles salzsaure Toluidin entfernt ist; dabei geht die Masse zusammen, wird fester und färbt sich

[6]) pag. 12.

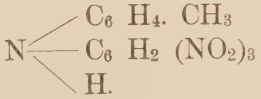
dunkler. Aus heissem Eisessig erhält man kleine orangerote Kristallnädelchen mit violettem Reflex, die von heissem Alkohol mit gelber Farbe gelöst werden und bei 134° zu einer roten Flüssigkeit schmelzen. Auf dem Platinblech verhält sich der Körper wie der vorhergehende.

Elementaranalyse.

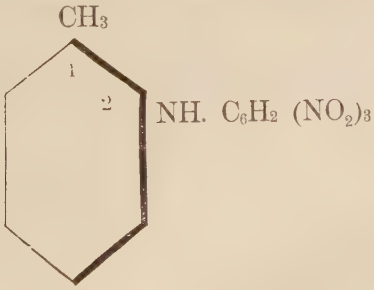
0.1793 g. der bei 100° getrockneten Substanz gaben bei der Verbrennung 0.3247 g. Kohlensäure entspr. 0.0885 g. Kohlenstoff und 0.0534g. Wasser entspr. 0.0059 g. Wasserstoff.

Berechnet für C_{13} H_{10} N_4 O_6:			Gefunden:	
C	156	49.06	49.39	pCt.
H	10	3.14	3.31	„
N	56	17.61	—	—
O	96	30.19	—	—
	318	100.00		

Die Analyse bestätigt die erwartete Zusammensetzung:



Die Stellung der einzelnen Gruppen ist die folgende:



Das also erhaltene

Pikrylorthotoluidin

löst sich leicht in rauchender Salpetersäure, und die Lösung giebt durch Eingiessen in Wasser eine schwefelgelbe Fällung, die in Alkohol und Eisessig löslich ist, durch Alkali rotgefärbt wird und bei 168—169° schmilzt. Das Verhalten auf dem Platinblech ist wie bei dem Dinitrophenylpikramid.

Paratoluidin.

In ganz analoger Weise, wie das Pikrylchlorid auf o-Toluidin einwirkt, erfolgt die Umsetzung auch mit p-Toluidin. Es wurden gleiche Gewichtsteile beider Substanzen in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erwärmt. Die tiefrote Lösung schied beim Erkalten gut ausgebildete Kristalle (Säulen) ab, die eine prächtige orangerote Farbe zeigten. Dieselben wurden mit verdünnter Salzsäure von anhaftendem Toluidin befreit, mit Wasser gewaschen und nochmals aus siedendem Alkohol umkristallisiert. Die Verbindung ist bei Weitem schöner als die entsprechende Orthoverbindung, sie schmilzt bei 161° zu einer dunkelroten Flüssigkeit, wird von Alkalien unter Rotfärbung zersetzt und ist in kaltem Alkohol schwer löslich.

Eine Kohlenwasserstoffbestimmung der bei 100° getrockneten Substanz ergab Zahlenwerte, welche der erwarteten Zusammensetzung:

$$N\begin{cases} C_6H_4.\ CH_3 \\ C_6H_2\ (NO_2)_3 \\ H \end{cases}$$

entsprechen.

Elementaranalyse.

0.1921 g. gaben 0.3475 g. Kohlensäure entspr. 0.0947 g. Kohlenstoff und 0.0595 g. Wasser entspr. 0.0066 g. Wasserstoff.

Berechnet für C_{13} H_{10} N_4 O_6:			Gefunden:	
C	156	49.06	49.33	pCt.
H	10	3.14	3.41	„
N	56	17.61	—	—
O	96	30.19	—	—
	318	100.00		

Es liegt also ein

Pikrylparatoluidin,

$NH.\ C_6\ H_2\ (NO_2)_3$,

vor.

Wird die braune Lösung in rauchender Salpetersäure gekocht und dann in Wasser gegossen, so fällt ein gelber Körper aus, der sich in Aether, heissem Alkohol und Chloroform löst. Aus heissem Eisessig kristallisiert er in grossen zu Rosetten angeordneten Tafeln oder Blättern von goldgelber Farbe, die ein

Dinitropikrylparatoluidin

darstellen. Dasselbe löst sich leicht in Nitrobenzol und Aceton, schwer in Schwefelkohlenstoff, ist unlöslich in Ligroin und schmilzt bei 196—197 °; der

Schmelzpunkt liegt, wie immer, höher als der der Orthoverbindung.

Xylidin.

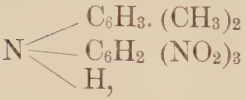
In den Werkstätten der „Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin," wird bei der Darstellung von Xylidin ein Nebenprodukt gewonnen, sog. „Isomeres Xylidin," welches sich dadurch auszeichnet, dass seine Diazoverbindung gepaart mit β-Naphtoldisulfosäure R kein Ponceau hR, sondern eine gelbere Farbe giebt[7]). Trägt man in dieses Xylidin Pikrylchlorid ein, so löst es sich unter starker Erwärmung, und die Flüssigkeit nimmt die dunkelbraune Farbe der Jodtinktur an. Man kocht mit Alkohol, giesst die nunmehr tiefgelbe und sehr tinktoriale Lösung von etwas ausgeschiedenem Harz ab und erhält beim Erkalten rote Kristalle, die mit Salzsäure und heissem Wasser gewaschen und nochmals aus Alkohol umkristallisiert kuglig oder büschlig angeordnete Nadeln darstellen. Sie schmelzen bei 130°, geben beim Zerreiben ein ziegelrotes Pulver und sind leicht in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig löslich, weniger in Ligroin.

Nach dem Resultat der Analyse ist auch hier, wie bei den vorher angeführten Körpern, nur einer der beiden Amidwasserstoffe durch die Pikrylgruppe ersetzt worden unter Bildung von

---

[7]) Ponceau R, RR, RRR (Meister, Lucius und Brüning) sind bekanntlich Farbstoffe aus β-Naphtoldisulfosäure mit Diazoxylol und dessen Homologen; mit Säurefuchsin gemischt bildet das Ponceau R das sog. Ponceau S der „Actienges. f. Anilinfabr. Berlin."

Pikrylxylidin,



das in Alkali mit tiefroter Farbe löslich ist.

Elementaranalyse.

0.1912 g. der bei 100° getrockneten Substanz ergaben 0.3514 g. Kohlensäure entspr. 0.0958 g. Kohlenstoff und 0.0657 g. Wasser entspr. 0.0073 g. Wasserstoff.

Berechnet für C_{14} H_{42} N_4 O_8:			Gefunden:	
C	168	50.60	50.12	pCt.
H	12	3.61	3.82	„
N	56	16.87	—	—
O	96	28.92	—	—
	332	100.00		

Welches Xylidin vorliegt, ist noch nicht festgestellt worden, da die Zusammensetzung des „isomeren Xylidins" nicht bekannt ist. Doch soll sich hieran später eine eingehende Untersuchung desselben sowie der Pikrylderivate der bisher bekannten Xylidine schliessen.

Durch Nitrieren des Pikrylxylidins entsteht ein reingelbes Produkt, das sich in heissem Eisessig mit rotgelber Farbe löst und beim Erkalten in Gestalt glänzender durchsichtiger gelber Nadeln herauskommt, die bei 187° schmelzen und durch Alkali gerötet werden.

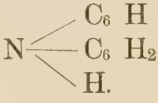
Elementaranalyse.

0.1748 g. der bei 100° getrockneten Substanz ergaben 0.2550 g. Kohlensäure entspr. 0.0695 g. Kohlenstoff und 0.0412 g. Wasser entspr. 0.00457 g. Wasserstoff.

Berechnet für C_{14} H_{10} N_6 O_{10}:			Gefunden:
C	168	39.81	39.77 pCt.
H	10	2.37	2.62 „
N	84	19.91	— —
O	160	37.91	— —
	422	100.00	

Auch hier sind also 2 Nitrogruppen in den Benzolkern gegangen unter Bildung von

Dinitropikrylxylidin,



Alphanaphtylamin.

Werden 1 g. Pikrylchlorid und 1.2gα-Naphtylamin (1:2 Mol.) mit Alkohol gekocht, so entsteht eine rotgelbe Lösung, aus der sich rote Kristalle abscheiden. Man entfernt die Mutterlauge durch Absaugen, wäscht solange mit heisser verdünnter Salzsäure, bis der unangenehme Geruch nach α-Naphtylamin verschwunden ist, dann mit Wasser und kristallisiert das Produkt aus siedendem Alkohol um. Es resultieren prächtig scharlachrote, glitzernde Blättchen, die beim Zerreiben ein orangerotes Pulver geben und zur Analyse bei 100° getrocknet wurden.

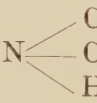
Elementaranalyse.

0.2014 g. Substanz gaben nach der Methode von Dumas 27.5 cc. Stickstoff, gemessen bei 15°,3 und 763.7 mm. Barometerstand.

Berechnet für C_{16} H_{10} N_4 O_6:			Gefunden:
C	192	54.24	—
H	10	2.82	—
N	56	15.82	16.08 pCt.
O	96	27.12	— —
	354	100.00	

Das

Pikrylalphanaphtylamin,



ist in Wasser unlöslich, leicht und mit gelbroter Farbe löslich in Chloroform, Aether, Aceton, heissem Eisessig, schwer im kaltem Alkohol, noch weniger in Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Es schmilzt bei 199° zu einer dunklen Flüssigkeit, verbrennt auf dem Platinblech erhitzt wie Schiesspulver unter Hinterlassung von viel Kohle und löst sich in Natronlauge mit intensiv roter Farbe. Kocht man diese Lösung, so giebt sich α-Naphtylamin durch den Geruch zu erkennen:

$$C_{10}\ H_7.\ NH.\ C_6\ H_2\ (NO_2)_3 + H_2\ O = C_{10}\ H_7\ NH_2 + C_6\ H_2\ (NO_2)_3\ OH.$$

Trägt man den Körper in kalte rauchende Salpetersäure ein, so löst er sich mit dunkelgrüner Farbe, die bald in dunkelbraun übergeht. Beim Kochen und Eingiessen der Lösung in Wasser entsteht eine ockerfarbene Fällung, die in Alkohol, Aether und Benzol schon in der Kälte löslich ist, wenig in Chloroform, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Aus der tiefroten Lösung in Eisessig scheiden sich gutausgebildete Tafeln ab, die etwas in kochendem Wasser löslich sind.

Betanaphtylamin.

β-Naphtylamin, Pikrylchlorid und Alkohol zusammengebracht scheiden schon in der Kälte ein orangerotes Pulver ab. Man befördert die Reaktion durch Erwärmen auf dem Wasserbade, lässt erkalten, saugt von der gelben Mutterlauge ab, wäscht erst mit Alkohol, dann mit heissem Wasser und löst das Rohprodukt in Aceton. So erhält man rostfarbene Kristallbüschel mit violettem Flächenschiller, die bei 228° zu einer dunkelroten Flüssigkeit schmelzen und leicht in kaltem Chloroform und Aceton mit rotgelber Farbe löslich sind, ebenso in Aether, heissem Eisessig und Ligroin; kalter Alkohol nimmt nur wenig davon auf.

Aehnlich wie beim α-Naphtylamin ist auch hier nur eine Pikrylgruppe in die Amidogruppe eingetreten, wie aus der Kohlenwasserstoffbestimmung hervorgeht.

Elementaranalyse.

0.1820 g. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0.3598 g. Kohlensäure entspr. 0.098127 g. Wasserstoff und 0.0473 g. Wasser entspr. 0.00525 g. Wasserstoff.

Berechnet für C_{16} H_{10} N_4 O_6:			Gefunden:
C	192	54.24	53.91 pCt.
H	10	2.82	2.94 „
N	56	15.82	— —
O	96	27.12	— —
	354	100.00	

Das

Pikrylbetanaphtylamin

schmilzt — im Unterschiede vom α-Körper — auf dem Platinblech zu einer dunklen Flüssigkeit; diese bildet braune Dämpfe, welche sich entzünden und mit leuchtender, russender Flamme brennen, ohne Kohle zu hinterlassen. Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure entsteht ein wenig charakterisierter Nitrokörper.

Aus den vorstehenden Versuchen ergiebt sich also:
1) dass Pikrylchlorid und Monamine im Sinne folgender Gleichung auf einander einwirken:

$$C_6 H_2 (NO_2)_3 Cl + 2 R. NH_2 =$$
$$C_6 H_2 (NO_2)_3 NH. R + R. NH_2, HCl;$$

2) die bei diesen Reaktionen gebildeten Körper lassen sich äusserst leicht nitrieren.
3) Durch Alkalien werden die pikrylierten Monamine mit roter Farbe gelöst und beim Kochen in die Bestandteile zerlegt.

Ich möchte an dieser Stelle nicht unerwähnt lassen, dass der der Pikrinsäure eigentümliche bittere Geschmack, welchem dieselbe ihren Namen[8]) verdankt, weder beim Pikrylchlorid noch bei den im Vorhergehenden und Nachfolgenden angeführten Derivaten desselben wiederzufinden ist; die genannten Körper sind vielmehr völlig geschmack- und geruchlos.

Schmilzt man diese pikrylierten aromatischen Monamine mit Schwefel, so entweichen Ströme von Schwefelwasserstoff, und die zurückbleibende Masse wird durch Alkalien nicht mehr gerötet.

---

8) Dumas, Ann. Chem. Pharm. 39, 350.

Auch im Benzolkern durch Halogen- oder Nitrogruppen substituierte Monamine reagieren in der unter 1) erwähnten Weise.

Parabromanilin.

Erwärmt man p-Bromanilin (Schmp. 66°), Pikrylchlorid und Alkohol auf dem Wasserbade und lässt die gelbrote Lösung langsam erkalten, so kristallisieren glänzende orangerote, sehr leichte Nadeln heraus, die sich zu wolligen Klümpchen zusammenballen, bei 183°,5 schmelzen zu einer dunklen Flüssigkeit und von Alkalien mit tiefroter Farbe gelöst werden. Auf dem Platinblech erhitzt, brennen sie mit russender Flamme ohne Detonation ab.

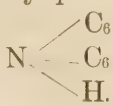
Elementaranalyse.

0.1976 g. der bei 100° getrockneten Substanz gaben nach der Methode von Dumas 24.5 cc. Stickstoff, gemessen bei 14°,5 und 762.5 mm. Barometerstand.

Berechnet für C_{12} H_7 N_4 O_6 Br:			Gefunden:	
C	144	37.60	—	
H	7	1.82	—	
N	56	14.62	14.65	pCt.
O	96	25.07	—	—
Br	80	20.89	—	—
	383.	100.00		

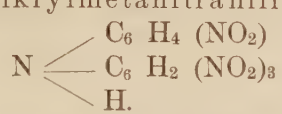
Der Körper ist also ein

Pikrylparabromanilin,



Metanitranilin.

Pikrylchlorid und m-Nitranilin (Schmp. 114°) in alkoholischer Lösung im Verhältnis von 1 : 2 Molekülen gekocht, geben das schon von Austen[9]) dargestellte Parapikrylmetanitranilin,



Zu den von dem genannten Autor gemachten Beobachtungen kann ich hinzufügen, dass der Körper in goldgelben, glänzenden und durchsichtigen sechsseitigen Tafeln kristallisiert, die bei 208° schmelzen (nach Austen: 205°) und beim langsamen Erhitzen auf dem Platinbleche mit russender Flamme unter Hinterlassung eines kohligen Rückstandes verbrennen. Die Angabe, dass der Körper in Aether unlöslich sei, ist unrichtig; derselbe löst sich vielmehr leicht in Aceton, Chloroform, Aether und heissem Eisessig, wenig in Schwefelkohlenstoff und kaltem Alkohol und ist unlöslich in Wasser und Ligroin. In kochender Kalilauge löst er sich mit tiefroter Farbe; Entwickelung von Ammoniak wurde dabei nicht beobachtet, während das entsprechende Parapikrylparanitranilin[10]) Ammoniak abspaltet. Reduktionsversuche waren resultatlos.

---

[9]) cf. Einleit. pag. 12.

[10]) Schmp. gefunden zu 220°, nach Austen 216°.

Dinitranilin.

Die Vermutung, dass sich Pikrylchlorid und α-Dinitranilin (aus α-Dinitrochlorbenzol und alkoholischem Ammoniak; Stellung 1:2:4, NH_2 in 1; Schmp. 174°) beim Kochen in alkoholischer Lösung zu

Pikryldinitranilin

oder

Pentanitrodiphenylamin,

also einem Isomeren des Dinitrophenylpikramids[11]), umsetzen würden, hat sich nicht bestätigt; es fand keine Reaktion statt.

Hierauf wurden

secundäre Monamine

in den Kreis der Untersuchung gezogen. Da in diesen noch ein Wasserstoffatom in der Amidogruppe disponibel ist, so wurde der Versuch angestellt, zwischen Pikrylchlorid und Monomethylanilin eine Substitution in dem angedeuteten Sinne zu erzielen. Clemm[12]) hatte aus Aethylanilin nur ein Harz erhalten können, das in keinen zur Analyse geeigneten Zustand gebracht werden konnte.

Monomethylanilin.

Pikrylchlorid, Monomethylanilin und Alkohol werden einige Zeit am Rückflusskühler gekocht, der Alkohol dann abgedunstet und die braune Lösung

[11]) cf. pag. 18.

[12]) Einleit. pag. 12.

mit Salzsäure versetzt. Sie färbt sich heller und scheidet ein rotes Harz ab, das mit heissem Wasser — worin es etwas löslich ist — ausgekocht wird und nun ziemlich schnell zu einem harten Kuchen erstarrt, dessen Bruchflächen karminrot sind, und der sich in kaltem Chloroform und in heissem Alkohol leicht löst. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist zart rosa.

Schliesst man Pikrylchlorid und Methylanilin mit Alkohol 5—6 St. bei 100° ein, so scheidet sich nach dem Abdunsten des Alkohols und Hinzufügen von Salzsäure kein Harz ab, sondern es fallen sofort feine dunkelrote zu Büscheln vereinigte Nädelchen aus, die man besonders schön erhält, wenn man den auf dem ersten Wege gewonnenen Kuchen in Eisessig aufnimmt und die heisse Lösung solange mit Wasser versetzt, bis die dadurch hervorgebrachte Trübung eben noch verschwindet. Beim Erkalten der tiefroten Lösung scheiden sich grosse dunkelgranatrote Kristalle aus, einzelne oder zu Garben vereinigte Nadeln darstellend, die im reflektierten Lichte einen prächtig kantharidengrünen Flächenschiller zeigen. Bei 106° schmelzen dieselben zu einer dunkelroten Flüssigkeit; sie lösen sich leicht in Aether, Chloroform, Alkohol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Benzol und Nitrobenzol, sind aber unlöslich in Wasser. Auf dem Platinblech erhitzt bilden sie gelbbraune Dämpfe, die sich entzünden und mit leuchtender, starkrussender Flamme verbrennen.

Die Substanz wurde zur Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und gab Zahlen, welche auf ein Isomeres des Pikryltoluidins hinwiesen.

Elementaranalyse.

0.1831 g. gaben 0.3305 g. Kohlensäure entspr. 0.090136 g.

Kohlenstoff und 0.0535 g. Wasser entspr. 0.005944 g. Wasserstoff.

Berechnet für C_{13} H_{10} N_4 O_6:			Gefunden:	
C	156	49.06	49.23	pCt.
H	10	3.14	3.25	„
N	56	17.61	—	—
O	96	30.19	—	—
	318	100.00		

Das

Pikrylmonomethylanilin,

$C_6 H_5$
N — CH_3
$C_6 H_2 (NO_2)_3$,

ist also entstanden nach der Gleichung:

$C_6 H_2 (NO_2)_3 Cl + 2C_6 H_5 NH. CH_3 =$
$C_6 H_5 N. CH_3. C_6 H_2 (NO_2)_3 + C_6 H_5 NH. CH_3, HCl.$

In Alkalien löst es sich mit roter Farbe und bildet beim Kochen der Lösung Monomethylanilin zurück. Durch Kochen mit rauchender Salpetersäure entsteht eine dunkelbraune Flüssigkeit, die auf Zusatz von Wasser eine reingelbe Fällung giebt. Aus Eisessig erhält man gelbe glänzende Kriställchen, die bei 233° schmelzen und in Kalilauge mit roter Farbe löslich sind. Die Analysen mittelst Kupferoxyd geben kein scharfes Resultat, da die Substanz bei der Verbrennung an die obere Seite der Röhre destilliert und dort verkohlt, also der Oxydation entzogen wird; es wurden daher stets zu niedrige Zahlen (bis zu 2 pCt. des Kohlenstoffs) für die Dinitroverbindung gefunden. Ein Gemenge gleicher Gewichtsteile Bleichromat und Kupferoxyd ist hier vorzuziehen.

Von

tertiären Monaminen

ist nur in Betracht gekommen das

Dimethylanilin.

Dimethylanilin löst Pikrylchlorid mit dunkelbrauner Farbe. Versetzt man mit Alkohol, erwärmt ganz gelinde auf dem Wasserbade und lässt erkalten, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei langer dunkelbrauner, prächtig glänzender Nadeln, die schnell abgesogen und mit kaltem Alkohol gewaschen werden. Doch ist das Produkt nicht analysenrein zu erhalten. Versucht man es aus kochendem Alkohol umzukristallisieren, so findet sofort Spaltung in die Bestandteile statt. Dergleichen zersetzliche Körper sind nicht selten; dahin gehört z. B. das erst kürzlich von Smolka[13]) dargestellte Diphenylaminpikrat, welches ebenfalls durch 95 pCt. Alkohol zerlegt wird. Kocht man den Dimethylanilinkörper mit Wasser, so geht das Amin mit den Wasserdämpfen fort, während die rückständige Lösung gelb gefärbt ist und sich mit Alkalien rötet, also Pikrylchlorid enthält. In festverschlossenen Gefässen halten sich die braunen Kristalle; beim Liegen an der Luft aber verlieren sie das Dimethylanilin, die braune Farbe geht in weiss über. Ganz dasselbe findet statt, wenn man die Verbindung mit Salzsäure behandelt: in der salzsauren Lösung ist Dimethylanilin enthalten, während der weisse Rückstand aus Eisessig umkristallisiert hellgelbe, glänzende Blättchen bildet, die bei 83° schmelzen, halogenhaltig sind, also Pikrylchlorid darstellen.

Ohne Zweifel liegt daher eine molekulare Vereinigung von Pikrylchlorid mit Dimethylanilin vor, ein

[13]) Monatsh. f. Chem. 6, 915—926; Ber. d. D. Ch. G. XIX, R. 144.

Pikryldimethylphenyliumchlorid,

$$\left.\begin{array}{l} C_6\ H_2\ (NO_2)_3 \\ C_6\ H_5 \\ C\ H_3 \\ C\ H_3 \end{array}\right\} N\ Cl,$$

also ein Analogon des durch molekulare Vereinigung von Dimethylanilin und Jodmethyl entstehenden von Lauth[14]) dargestellten Trimethylphenyliumjodids. Auf dem Platinblech verbrennt die Substanz wie die vorhergehenden.

B. Pikrylchlorid und aromatische Diamine.

Metaphenylendiamin.

Pikrylchlorid und m-Phenylendiamin vereinigen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in alkoholischer Lösung zu einer roten schwer löslichen Substanz; aber um die Reaktion zu Ende zu führen, unterstützt man dieselbe schliesslich durch Erwärmen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Dann entfernt man die Mutterlauge und wäscht die Substanz erst mit Alkohol, dann mit Wasser, bis die ablaufende Flüssigkeit halogenfrei ist. Man erhält so

[14]) Bull. 7, 448.

einen lebhaft mennigroten, glitzernden Körper, aus kleinen zu Büscheln vereinigten Nadeln bestehend, die auf dem Platinblech erhitzt verpuffen unter Hinterlassung von viel Kohle, in Wasser und Ligroin unlöslich sind und von Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff spurenweise und mit gelber Farbe gelöst werden. Heisser Eisessig nimmt etwas mehr davon auf; die Lösung lässt beim Verdunsten und Reiben mit einem Glasstabe etwas undeutlich ausgebildete gelbe Kristalle fallen Am besten wird das Produkt durch Umkristallisieren aus warmem Nitrobenzol, worin es sich sehr leicht löst, gereinigt. Es scheiden sich beim Erkalten kleine dunkelrote, glänzende und violettschillernde, anscheinend monokline Kristalle ab, die zerrieben ein orangegelbes Pulver liefern. Dieses ist bei 270° noch ungeschmolzen, färbt sich bei dieser Temperatur nur dunkler.

Zur Analyse wurde dasselbe mit absolutem Alkohol gewaschen und hierauf im Luftbade bei 200° getrocknet, wodurch hartnäckig anhaftende Spuren von Nitrobenzol entfernt wurden.

Elementaranalyse.

I. 0.1680 g. gaben 0.2488 g. Kohlensäure entspr. 0.06785 g. Kohlenstoff und 0.0348 g. Wasser entspr. 0.00386 g. Wasserstoff.

II. 0.2100 g. gaben der Methode von Dumas 39cc. Stickstoff, gemessen bei 14° und 759 mm. Barometerstand.

Berechnet für C_{18} H_{10} N_8 O_{12}:			Gefunden: I	II
C	216	40.75	40.39 pCt.	—
H	10	1.89	2.30 „	—
N	112	21.13	— —	21.57 pCt.
O	192	36.23	— —	— —
	530	100.00		

Nach dem Resultat der Analyse hat bei dem m-Phenylendiamin die Substitution der einwertigen Pikrylgruppe in beiden darin enthaltenen Ammoniakresten stattgefunden, und es ist ein

Dipikrylmetaphenylendiamin

entstanden gemäss der Gleichung:

$$2\ C_6\ H_2\ (NO_2)_3\ Cl + 2\ C_6\ H_4\ (NH_2)_2 =$$

$$C_6\ H_4 \begin{matrix} NH.\ C_6\ H_2\ (NO_2)_3 \\ NH.\ C_6\ H_2\ (NO_2)_3 \end{matrix} + C_6\ H_4\ (NH_2),\ 2\ H\ Cl.$$

Das α-Dinitrochlorbenzol[15]) vermag im Gegensatz hierzu nur eins der vier Amidwasserstoffatome des genannten Diamins zu eliminieren:

$$C_6\ H_3\ (NO_2)_2\ Cl + C_6\ H_4\ (NH_2)_2 =$$

$$C_6\ H_4 \begin{matrix} NH.\ C_6\ H_3\ (NO_2)_2 \\ N\ H_2 \end{matrix} + H\ Cl.$$

Mit Zinn und Salzsäure reduziert giebt das Dipikryl -m- phenylendiamin eine braune Lösung, die nach dem Entzinnen mittelst Schwefelwasserstoff rotgelb wird; doch kann daraus trotz aller Vorsichtsmassregeln kein zur Analyse geeignetes Produkt erhalten werden, da die in Lösung befindliche Substanz sehr leicht oxydierbar ist.

In heisser Natronlauge löst sich das Dipikryl-m-phenylendiamin leicht und mit tiefbrauner Farbe unter Ammoniakentwickelung; fügt man Salzsäure hinzu, so fällt eine schmutzige braune Masse aus.

Acetylchlorid ist ohne Einwirkung auf das dipikrylierte m- Phenylendiamin, vermutlich deshalb, weil jeder der beiden Amidflügel schon zur Hälfte anderweitig substituiert ist. Kocht man den Körper aber mit konzentrierter Salpetersäure vom spez. Gew. 1.35,

---

[15]) H. Leymann, Inaug.-Diss., Berlin 1881, pag. 29.

oder löst man ihn in rauchender Salpetersäure (1.52), so entsteht beim Eingiessen der Lösung in Wasser eine kanariengelbe Fällung, die beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft und von Alkali gerötet wird.

Elementaranalyse.

0.1944 g. (aus Eisessig) gaben 0.2450 g. Kohlensäure entspr. 0.0688 g. Kohlenstoff und 0.0293 g. Wasser entspr. 0.00325 g. Wasserstoff.

Berechnet für C_{18} H_8 N_{10} O_{16}:			Gefunden:
C	216	34.84	34.36 pCt.
H	8	1.29	1.67 „
N	140	22.58	— —
O	256	41.29	— —
	620	100.00	

Der Schmelzpunkt liegt zwischen 148° und 150°; der Körper ist also ein

Dinitrodipikrylmetaphenylendiamin,

$$C_6 H_2 (NO_2)_2 \begin{matrix} NH. C_6 H_2 (NO_2)_3 \\ NH. C_6 H_2 (NO_2)_3 \end{matrix}.$$

Die Bedingungen, unter denen derselbe entsteht, lassen sich nicht immer scharf einhalten: bei einem späteren Versuche, mehr von dieser Substanz herzustellen, verlief die Nitrierung anders; es bildete sich ein gelbes Produkt, das in Benzol und Nitrobenzol löslich war und aus letzterem in verfilzten Nädelchen kristallisierte, die sich bei 150° bräunten und bei ca. 257° unter starkem Aufschäumen schmolzen. Sie verpufften hörbar auf dem Platinblech und hinterliessen viel Kohle.

Elementaranalyse.

I. 0.1653 g. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0.2300 g. Kohlensäure entspr. 0.0627 g. Kohlen-

stoff und 0.028 g. Wasser entspr. 0.0031 g. Wasserstoff.

II. 0.2106 g. derselben Substanz gaben 0.2942 g. Kohlensäure entspr. 0.0802 g. Kohlenstoff und 0.0370 g. Wasser entspr. 0.0031 g. Wasserstoff.

Berechnet für C_{18} H_9 N_9 O_{14}:			Gefunden: I.	II.	
C	216	37.57	37.92	38.09	pCt.
H	9	1.56	1.88	1.95	„
N	126	21.91	—	—	—
O	224	38.96	—	—	—
	575	100.00			

In diesem Falle ist nur e i n e Nitrogruppe in das Dipikryl -m- phenylendiamin eingetreten, und es ist folglich ein

Mononitrodipikryl-m-phenylendiamin

von der Formel

$$C_6 H_3 (NO_2) \begin{matrix} NH.\ C_6 H_2 (NO_2)_3 \\ NH.\ C_6 H_2 (NO_2)_3 \end{matrix}$$

gebildet worden.

Ein Versuch, den Körper zu reduzieren, ergab kein haltbares Produkt; es entstand nur eine rotbraune Flüssigkeit, die sich nach dem Entzinnen beim Eindampfen unter Dunkelfärbung zersetzte.

Paraphenylendiamin.

Löst man salzsaures p-Phenylendiamin in Alkohol, fügt die zur Freimachung der Base nötige Menge alkoholischen Natrons hinzu und versetzt mit Pikrylchlorid, so fällt schon in der Kälte ein rotbrauner Niederschlag aus, der beim Behandeln mit Lösungsmitteln dunkler wird, durch Alkalien sich rot färbt, auf

dem Platinblech erhitzt verpufft, bei 240° noch nicht geschmolzen ist und bisher in keinen zur Analyse geeigneten Zustand gebracht werden konnte.

Alphatoluylendiamin.

Vom m-Phenylendiamin hat sich bis jetzt nur eine Acetverbindung darstellen lassen, nämlich das Diacetyl-m-phenylendiamin (Schmp. 191°); ebenso ist — wie vorher angegeben — nur eine Pikrylverbindung bekannt, das Dipikryl-m-phenylendiamin. Das α-Toluylendiamin, $CH_3 . C_6 H_3 (NH_2)_2$, ($CH_3 : NH_2 : NH_2$ 1: 2: 4) dagegen bildet zwei Acetylderivate, ein Mono- (Schmp. 158—159°) und ein Diacet-α-toluylendiamin (Schmp. 221°): man müsste also dementsprechend ein Mono- und ein Dipikryl-α-toluylendiamin erwarten dürfen.

Gleiche Moleküle Pikrylchlorid und käufliches Toluylendiamin (Schmp. 99°) geben, mit Alkohol zusammengebracht, schon in der Kälte eine Abscheidung roter Kristalle. Man erwärmt einige Zeit am Rückflusskühler, lässt erkalten, entfernt die Mutterlauge und kocht das Reaktionsprodukt mit Wasser aus, bis es halogenfrei ist; dann kristallisiert man aus siedendem Alkohol um und erhält so kleine glänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln oder auch Blättchen von hellroter Farbe, die bei 200° schmelzen, wenig in Wasser und Schwefelkohlenstoff, aber leicht in Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig löslich sind.

Elementaranalyse.

0.1624 g. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0.2754 g. Kohlensäure entspr. 0.0571 g. Kohlenstoff und 0.0491 g. Wasser entspr. 0.00545 g. Wasserstoff.

Berechnet für C_{13} H_{11} N_5 O_6:			Gefunden:
C	156	46.84	46.24 pCt.
H	11	3.30	3.36 „
N	70	21.02	— —
O	96	28.84	— —
	333	100.00	

Es ist also hier die merkwürdige Beobachtung zu konstatieren, dass — abweichend vom m-Phenylendiamin — das α-Toluylendiamin nur einen Amidwasserstoff gegen die Pikrylgruppe austauscht, indem sich ein

Monopikryl-α-toluylendiamin

bildet nach der Gleichung:

$$CH_3.\ C_6\ H_3\ (NH_2)_2 + C_6\ H_2\ (NO_2)_3\ Cl =$$
$$CH_3.\ C_6\ H_3 \begin{matrix} NH.\ C_6\ H_2\ (NO_2)_3 \\ NH_2 \end{matrix} + HCl.$$

Weil nur die eine Amidgruppe des Toluylendiamins angegriffen ist, verhält sich der Körper noch wie eine Base, indem er ein schön kristallisierendes chlorwasserstoffsaures Salz bildet, sich ferner leicht in verdünnter Schwefelsäure, Oxalsäure u. s. w. löst. Mit rauchender Salpetersäure gekocht, geht er unter lebhafter Reaktion in Lösung; beim Eingiessen der Flüssigkeit in Wasser fällt ein Niederschlag aus, der im trocknen Zustande die Farbe des Bleichromats zeigt und mit rotgelber Farbe in Natronlauge löslich ist. In Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, besonders leicht in Nitrobenzol löslich, ist er jedoch aus keinem dieser Lösungsmittel in kristallisiertem Zustande zu gewinnen. Derselbe bräunt sich bei 120°, schmilzt zwischen 145° und 147° und verbrennt auf dem Platinblech wie Schiesspulver, unter Hinter-

lassung von viel Kohle. Eine mit der rohen Substanz ausgeführte Analyse ergab keine Resultate.

Da ich von dem Monopikryltoluylendiamin eine grössere Menge in den Händen hatte, habe ich auch Versuche angestellt, den Körper zu bromieren, zu reducieren und zu acetylieren.

Die Eisessiglösung des Monopikryl -α-toluylendiamins giebt beim Bromieren und Eindampfen reguläre Kristalle eines nicht weiter untersuchten Bromsubstitutionsproduktes, die auch in Aether und Benzol löslich sind und von Alkalien mit dunkelroter Farbe aufgenommen werden.

Reduciert man das Monopikryltoluylendiamin mit Zinn und Salzsäure, so erhält man nach dem Entzinnen eine klare Lösung, die beim Eindampfen rötlich wird und auf Zusatz von Natronlauge eine weisse, bald grünwerdende Fällung giebt.

Da die angeführten Reaktionen keine sonderlichen Resultate hatten, so wurde schliesslich der Versuch gemacht, das Monopikryl-α-toluylendiamin zu acetylieren: Erhitzt man dasselbe einige Zeit mit Essigsäureanhydrid und versetzt alsdann mit heissem Wasser, so scheidet sich nach Beendigung oder schon im Verlauf der nun eintretenden heftigen Reaktion ein in prächtig orangegelben Nadeln kristallisierender Körper ab, der mit Eisessig gewaschen wird und bei 195° schmilzt. Die durch die Analyse gefundenen Werte weisen darauf hin, dass sich keine Acetylverbindung gebildet hat, sondern nur die angewandte Substanz in einem reineren Zustande vorliegt.

Elementaranalyse.

0.1878 g. des bei 100° getrockneten Körpers gaben 0.3218 g. Kohlensäure entspr. 0.08776 g. Kohlenstoff und 0.0578 g. Wasser entspr. 0.00642 g. Wasserstoff.

	Berechnet für		Gefunden:
	Monoacetverbindung.	Angewandte Substanz.	
	$C_{15}\ H_{13}\ N_5\ O_7$	$C_{13}\ H_{11}\ N_5\ O_6$	
C	48.00	46.84	46.73 pCt.
H	3.47	3.30	3.42 „
N	18.67	21.02	— —
O	29.86	28.84	— —
	100.00	100.00	

Um zu einem Körper zu gelangen, der in jedem der beiden Ammoniakreste pikryliert ist und also dem Dipikryl-m-phenylendiamin entspricht, wurden drei Versuche angestellt:

Pikrylchlorid, das im Ueberschuss angewandt wurde, und α-Toluylendiamin wurden im trockenen Zustande im Rohr auf 100° erhitzt. Es trat Verkohlung ein.

Sodann liess man alkoholisches Toluylendiamin in überschüssige alkoholische Pikrylchloridlösung einfliessen — es entsand nur Monopikryl-α-toluylendiamin.

Endlich versuchte man Pikrylchlorid und Monopikryl-α-toluylendiamin in einer Schale zusammenzuschmelzen. Geschah das Erhitzen zu schnell oder zu stark, so fand Erglühen und Kohlenstoffausscheidung statt. Beim vorsichtigen Behandeln wurde das Entweichen von Salzsäuredämpfen beobachtet; der braune Rückstand gab aber keinen neuen Körper, so dass also die vermutete Reaktion:

$$CH_3.\ C_6\ H_3 \begin{matrix} NH_2 \\ NH.\ C_6\ H_2\ (NO_2)_3 \end{matrix} + C_6\ H_2\ (NO_2)_3\ Cl$$

$$CH_3.\ C_6\ H_3 \begin{matrix} NH.\ C_6\ H_2\ (NO_2)_3 \\ NH.\ C_6\ H_2\ (NO_2)_3 \end{matrix} + HCl$$

anscheinend nicht eingetreten war.

Da das Monopikryl-α-toluylendiamin noch eine unangegriffene Amidogruppe enthält, so glaubte ich durch längeres Kochen desselben mit Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung einen Thioharnstoff zu erhalten. Doch wurde weder Schwefelwasserstoffabspaltung noch irgend welche andere Veränderung wahrgenommen.

Bringt man Bromanil[16]) und α-Toluylendiamin mit Alkohol auf einem Uhrglase zusammen, so bildet sich beim Erwärmen eine prächtig fuchsinrote Färbung, die allmählich in braun übergeht. Der Eintritt der Pikrylgruppe hebt die tinktoriale Eigenschaft des α-Toluylendiamins auf, und das Monopikryl-α-Toluylendiamin zeigt sich vollkommen indifferent gegen Bromanil.

Zuletzt will ich noch bemerken, dass das Monopikryl-α-Toluylendiamin sich wie alle Pikrylkörper in Alkalien löst.

Damit wurden die Versuche über die Einwirkung von Pikrylchlorid auf Diamine abgeschlossen.

---

[16]) Zu den bekannten Darstellungsweisen des Bromanils kann ich eine neue hinzufügen, Erhitzen von Chinasäure mit Brom im Rohr auf 100°:
$C_6 H_7 (OH)_4 COOH + 6 Br_2 = C_6 Br_4 O_2 + CO_2 + 2 H_2O + 8 HBr$.

C. Pikrylchlorid und aromatische Triamine.

as-Triamidobenzol.

Wenn man das aus α-Dinitrochlorbenzol und alkoholischem Ammoniak durch Digerieren bei 100° entstehende α-Dinitranilin[17]) mit Zinn und Salzsäure reduciert und die Lösung mittelst Schwefelwasserstoff entzinnt, so kristallisiert beim Eindampfen und Erkalten das as-Triamidobenzol als salzsaures Salz heraus; dasselbe färbt sich an der Luft schwach rötlich.

Wird es in Alkohol gelöst, die Lösung mit der zur Freimachung der Base nötigen Menge Alkali versetzt — wobei infolge geringer Oxydation eine Dunkelfärbung eintritt — und mit alkoholischem Pikrylchlorid am Rückflusskühler gekocht, so scheidet sich ein braunes Pulver aus. Man löst dies in Nitrobenzol und wäscht die auskristallisierenden Rosetten mit Alkohol. Beim schnelleren Kristallisieren erhält man Nädelchen; dieselben sind braunrot und schmelzen unter Aufschäumen und Verkohlung bei 248—249°.

Die Analyse lässt es unentschieden, ob eine zweifach- oder ein dreifach-pikryliertes Triamidobenzol vorliegt; da der übrige Teil der Substanz durch einen Unfall verloren ging, so wurde von einer weiteren Untersuchung Abstand genommen.

Elementaranalyse.

0.1808 g. des bei 100° getrockneten Körpers ergaben

[17]) cf. pag. 30.

0.2576 g. Kohlensäure entspr. 0.07025 g. Kohlenstoff und 0.0375 g. Wasser entspr. 0.00416 g. Wasserstoff.

	Berechnet für Dipikrylkörper. $C_{18}\ H_{11}\ N_9\ O_{12}$		Tripikrylkörper. $C_{24}\ H_{12}\ N_{12}\ O_{18}$		Gefunden:	
C	216	39.633	288	38.095	38.858	pCt.
H	11	2.018	12	1.587	2.304	„
N	126	23.119	168	22.222	—	—
O	196	35.219	288	38.095	—	—
	545	99.999	756	99.999		

D. Pikrylchlorid u. andere Reagentien.

Bei der Leichtigkeit, mit welcher das Chloratom des Trinitrochlorbenzols sich durch die verschiedensten Gruppen ersetzen lässt, lag es nahe, auch das Verhalten desselben gegen

Cyankalium

einer Prüfung zu unterziehen.

Der Gedanke, beide Agentien würden im Sinne der Gleichung:

$C_6\ H_2\ (NO_2)_3\ Cl + K\ C\ N = C_6\ H_2\ (NO_2)_3\ C\ N + K\ Cl$

auf einander wirken, also unter Bildung von Trinitrobenzonitril — aus welch' letzterem man durch Verseifen eine Trinitrobenzoësäure gewinnen konnte — hat sich nicht verwirklicht. Kocht man Pikrylchlorid mit Cyankalium in alkoholischer oder wässriger Lösung, so entsteht immer eine tief dunkelrote bis

kaffeebraune Lösung, aus der weder durch Ausschütteln mit Aether, noch beim Eindampfen irgend ein charakterisiertes Produkt sich gewinnen liess; auch Verseifen der Flüssigkeit führte nicht zum Ziel. Da das Cyankalium immer schwach alkalisch ist, so wird etwas Pikrylchlorid zerlegt; es entsteht Pikrinsäure, die mit Cyankalium isopurpursaures Kali giebt. Daher die Färbung der Lösung.

Auch bei Anwendung von

Cyanquecksilber

erhält man keine Resultate.

Salpetersäure.

Pikrylchlorid löst sich in konzentrierter und in rauchender Salpetersäure beim Kochen leicht auf und wird durch Wasserzusatz unverändert wieder ausgefällt. Ebensowenig, als es gelang, ein Tetranitrobenzol[18]) herzustellen, lässt sich also ein Tetranitrochlorbenzol gewinnen.

Schwefelwasserstoff.

Durch einen Zufall kam ich bei einem Versuche, aus Pikrylchlorid und Kaliumsulfid das von Willgerodt[19]) entdeckte Trinitrophenylmerkaptan herzustellen, zu einem erwähnenswerten Ergebnis:

Leitet man längere Zeit Schwefelwasserstoff in die absolut-alkoholische Lösung des Pikrylchlorids, so scheidet sich allmählich eine lebhaft rot gefärbte Substanz aus, die mit heissem Alkohol gewaschen und

[18]) cf. Einleit. pag. 13, (Note 31).

[19]) cf. Einleit. pag. 12.

mit Wasser ausgekocht wird. Auf diese Weise wird das beigemengte Pikrylchlorid entfernt. In Alkohol und Eisessig ist die entstehende Verbindung nicht löslich, anscheinend etwas in Wasser; von Nitrobenzol wird sie leicht aufgenommen und kristallisiert daraus in mikroskopischen verfilzten Nädelchen, die auf dem Platinblech erhitzt unter Bildung rotbrauner Dämpfe verbrennen und bei ca. 140° schmelzen. Durch Schmelzen mit Soda und Salpeter, Lösen der Schmelze in Wasser und Fällen mit Bariumchlorid wurde Schwefel darin nachgewiesen. Beim Kochen der Substanz mit Natronlauge entweicht Ammoniak; es ist also die Amidogruppe darin vorhanden; das Verpuffen auf dem Platinblech deutet auf die Anwesenheit der Nitrogruppe hin. Es liegt also vielleicht ein Körper von der Zusammensetzung

$$C_6\ H_2\ (NO_2)_2\ NH_2.\ SH \text{ oder}$$
$$C_6\ H_2\ (NH_2)_2\ NO_2.\ SH$$

vor, so dass anscheinend der Schwefelwasserstoff teilweise reducierend gewirkt hat, andererseits das Chloratom gegen HS ausgetauscht worden ist. Doch geben die Analysen keine sicheren Zahlen, weshalb ich von einer Mitteilung derselben Abstand nehme.

Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure erhält man ein in gelben Nädelchen kristallisierendes Zinndoppelsalz; die Lösung färbt sich nach dem Entzinnen auf Zusatz von Alkali dunkler und lässt einen indigblauen Körper fallen. Eine genauere Untersuchung der Materie hielt ich bei der geringen Menge, die ich besass, für aussichtslos.

Die vorstehende Arbeit, welche ich einer hochgeehrten philosophischen Fakultät als Inaugural-Dissertation vorzulegen die Ehre habe, wurde während des Wintersemesters 1885/86 im I. chemischen Laboratorium der Universität Berlin unter Leitung des Herrn Geheimrat Prof. Dr. A. W. Hofmann ausgeführt. An dieser Stelle ergreife ich mit Freuden die Gelegenheit, diesem meinem hochverehrten Lehrer für den wertvollen Rat, die unausgesetzte Teilnahme und Unterstützung, die er mir bei meinen Arbeiten hat angedeihen lassen, sowie Herrn Privatdocenten Dr. S. Gabriel für stets bereite freundliche Auskunft meinen aufrichtigsten Dank abzustatten.